نشریهٔ مهندسی عمران فردوسی		DOI: 10.22067/civil.v29i1.42661		سال بیست و نهم، شمارهٔ یک، ۱۳۹٦

حذف هیدروکربن‌های نفتی از آب‌های آلوده با فرآیند فتوکاتالیستی خورشیدی ★

فتاح سروش[۱]		حسین گنجی‌دوست[۲]		بیتا آیتی[۳]

چکیده *حذف هیدروکربن‌های نفتی از آب آلوده به‌صورت سنتزی در یک فتوراکتور خورشیدی در حضور نانوذرات TiO_2 پوشش یافته بر صفحات بتنی انجام گردید. فتوراکتور مورد استفاده شامل یک مخزن ذخیره به حجم ٦۰ لیتر همراه با پمپ شناور، سیستم پلکانی با ۵ عدد پلهٔ تثبیت‌شده با نانو TiO_2، یک سرریز به حجم ۵ لیتر در بالای پلکان و شاسی فلزی با ملحقات آن بود. در این رآکتور بخش ماورای بنفش (UV) نور خورشید به‌عنوان منبع تأمین انرژی به‌جای لامپ UV استفاده شد. پارامترهای بهینهٔ حاصل pH برابر ۵، بارگذاری جرمی TiO_2 ٦۰ گرم بر متر مربع، مدت زمان تابش UV معادل ۲۰۰ دقیقه، غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت H_2O_2 برابر ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بودند. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه راندمان حذف COD، مجموع هیدروکربن‌های نفتی (TPH) و هیدروکربن‌های چندحلقوی (PAHs) به‌ترتیب برابر با ۷۰/٤۸، ٦۷/٦۳ و ۸٤/۷۵ درصد می‌باشد. هم‌چنین نتایج آزمایش GC-FID در شرایط بهینه نشان داد که بیشتر هیدروکربن‌های حذف‌شده از نوع پلی‌آروماتیک بودند و آن‌چه باقی‌ماند از نوع هیدروکربن‌های بدون خطر آلیفاتیک بود.*

واژه‌های کلیدی فتورآکتور خورشیدی، TiO2، بتن سبک، TPH، PAH، COD.

Removal of Petroleum Hydrocarbons from Contaminated Waters Using a Solar Photocatalytic Process

F. Soroush		H. Ganjidoust		B. Ayati

Abstract *Removal of petroleum hydrocarbons from synthetic contaminated water using with photocatalytic process was conducted in the presence of nano TiO_2 immobilized on the concrete plates. The solar photoreactor was consisted of storage tank of 60 L with floating pump, cascade system with 5 concrete steps, a 5 L weir on the top of the stairs and metalic chassis. The UV-A radiation of the sunlight was used instead of UV-A lamps as the irradiation source. The optimum parameters were pH of 5, TiO_2 mass loading of 60 grm^{-2}, UV equivalent irradiation time of 200 min, initial concentration of 100 mgL^{-1} and H_2O_2 concentration of 2000 mgL^{-1}.The results demonstrated that under optimal conditions removal efficiency of chemical oxygen demand (COD), total petroleum hydrocarbons (TPH) and poly aromatic hydrocarbons (PAHs) were 70.48%, 67.63 % and 84.75% respectively. Also the results of GC-FID analysis indicated that most of PAHs were eliminated and only non-toxic aliphatic hydrocarbons were remained.*

Key Words Solar Photoreactor, TiO_2, Light-Weighted Concrete, TPH, PAH, COD.

★ تاریخ دریافت مقاله ۹۳/۱۰/۳ و تاریخ پذیرش آن ۹۵/۲/۲۸ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی عمران (محیط‌زیست)، دانشگاه تربیت مدرس، تهران.

(۲) نویسندهٔ مسئول: استاد، دانشکدهٔ مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران.		Email: h-ganji@modares.ac.ir

(۳) دانشیار، دانشکدهٔ مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران.

مقدمه

ترکیبات نفتی مجموعه‌ای از هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک هستند. آروماتیک‌ها جزء ترکیبات پایدار، سخت تجزیه‌پذیر، سمی و سرطانزا برای انسان می‌باشند [1]. منابع ایجاد آلودگی‌های نفتی در محیط آبی شامل ریزش نفتی [2]، پساب پالایشگاه [3]، آب تولیدی در میادین نفتی، نشت از مخازن ذخیره یا لوله‌های انتقال سوخت [4]، آب توازن نفتکش [5]، و رواناب حاصل از بارش در پمپ بنزین‌ها [6] می‌باشد. ایران با دارا بودن ۱۰ درصد از منابع نفتی جهان، تأسیسات ذخیره‌سازی به ظرفیت ۸/۸ میلیارد لیتر، بیش از ۲۳۰۰ جایگاه سوخت‌گیری، بیش از ۸۰۰۰ تانکر حمل نفت و فرآورده‌های نفتی، ۸۲ انبار نفت و توزیع روزانه بیش از ۲۳۳ میلیون لیتر فرآورده‌های نفتی [7]، پتانسیل بالای آلودگی منابع آبی به مواد نفتی را دارد. از میان روش‌های تصفیهٔ آب آلوده به ترکیبات نفتی می‌توان روش‌هایی چون جذب [8]، فیلتراسیون [9]، غشا [10]، انعقاد [11]، اکسیداسیون پیشرفته [12]، برکهٔ تثبیت [13] و تصفیهٔ بی‌هوازی [14] را نام برد. روش‌های فیزیکی مانند جذب تنها آلودگی را از فازی به فاز دیگر منتقل می‌کنند. راندمان فرآیند بیولوژیکی پایین اما ارزان است درحالی‌که راندمان روش‌های شیمیایی بالا اما هزینه‌بر است. امروزه یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Process (AOP)) به‌نام روش فتوکاتالیستی ناهمگن (Hetrogeneous Photocatalysis Process) کاربرد گسترده‌ای یافته است [15]. در این فرآیند ترکیبات آلی پیچیده در حضور نانوذرات TiO_2 به‌صورت تثبیت‌شده تحت تابش نور UV با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل به ترکیبات ساده‌تر تجزیه می‌شوند [16]. باتوجه به فعال بودن TiO_2 در ناحیهٔ ماورای بنفش نزدیک (طول موج ٤۰۰–۳۰۰ نانومتر)، این فرآیند به‌طور متداول با لامپ‌های UV-A انجام می‌گیرد که استفاده از آنها هزینه‌بر است [17]. از طرفی ۵ درصد تابش خورشید رسیده به سطح زمین UV است که ۹۸ درصد آن UV-A می‌باشد و شدت تابش آن نزدیک سطح زمین در یک روز آفتابی حدود ۳۰–۲۰ وات بر مترمربع می‌باشد، که می‌توان از آن بهره جست [18]. از سیستم فتوکاتالیستی خورشیدی تاکنون برای تصفیهٔ پساب‌های مختلف استفاده شده است به عنوان مثال Ghaly و همکاران برای تصفیهٔ پساب صنایع کاغذ، در حضور نور خورشید و TiO_2 به غلظت ۰/۷۵ gr/L در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به راندمان حذف COD برابر ۷۰/۵ درصد رسیدند [16]. Monteagudo و همکاران با TiO_2 به غلظت ۰/۸ gr/L در حضور H_2O_2 به غلظت ۱۳ gr/L در مدت زمان ۸۰ دقیقه به حذف کامل سیانید و فرمات از پساب نیروگاه برق رسیدند [17]. Zayani و همکاران برای حذف رنگ‌های آزو از پساب صنایع نساجی با TiO_2 تثبیت‌شده برابر ۱۰ gr/m^2، آلایندهٔ ورودی به غلظت ۳۰mg/L را حدود ۸۳ درصد برحسب TOC (Total Organic Carbon (TOC)) حذف نمودند [18]. Neti Roa و همکاران، برای تصفیهٔ پساب رنگی با ۰/۷۹ گرم TiO_2 تثبیت‌شده بر بستر سنگی به حذف TOC حدود ۳۵ درصد رسیدند [19]. در این تحقیق بتن سبک با سنگدانهٔ پامیس ساخته شد و نانوذرات TiO_2 بااستفاده از چسب بتن اپوکسی به بستر تثبیت شد. به‌طور کلی هدف استفاده از بخش ماورای بنفش نور خورشید به‌جای لامپ UV در فرآیند فتوکاتالیستی در حذف هیدروکربن‌های نفتی با هدف صرفه‌جویی در مصرف انرژی و استفاده از انرژی پاک بود.

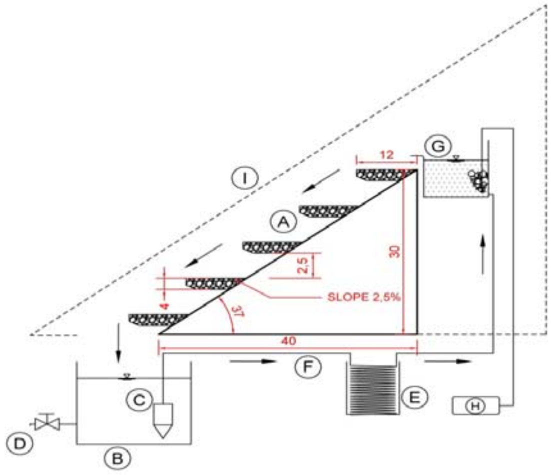
مواد و روش‌ها

مشخصات فتورآکتور

طراحی هیدرولیکی سازهٔ پلکانی فتورآکتور از طریق معادلهٔ مانینگ [20] انجام گرفت که به‌ازای ضخامت جریان ۱/۵ میلی‌متر، بیشترین نرخ جریان عبوری برای حالت جریان ورقه‌ای ۳ لیتر بر دقیقه در نظر گرفته شد. فتورآکتور ساخته‌شده با رژیم جریان ناپیوستهٔ چرخشی

(Recycling Batch) شامل سه قسمت مخزن ذخیرهٔ آلاینده، هستهٔ فتوکاتالیستی رآکتور و شاسی و ملحقات آن بود (شکل ۱ و ۲).

هستهٔ فتورآکتور شامل پنج عدد پله به ابعاد ۲٤×۱۲×٤cm با شیب ۲/۵ درصد از جنس بتن سبک با سنگدانهٔ پامیس (pumice) بود که با نانو TiO_2 تثبیت گردید. فواصل قائم پله‌ها ۲/۵ cm درنظر گرفته شد. سرریز به حجم پنج لیتر از جنس ورق گالوانیزه در بالای پلکان بتنی جریان را به‌صورت یکنواخت بر سطح پلکان هدایت می‌کرد. برای محافظت رآکتور در برابر باد و باران و جلوگیری از تبخیر، پیرامون رآکتور با صفحات شیشهٔ ۳ میلی‌متری پوشانیده شد. مخزن ذخیره به حجم ٦۰ لیتر به‌همراه پمپ شناور، پساب را با نرخ ۲۰۰ لیتر در ساعت به گردش در می‌آورد. یک عدد پمپ هواده برای جبران اکسیژن محلول با نرخ هوادهی ۲۷۰ لیتر بر ساعت در سرریز مستقر گردید. مشخصات فتورآکتور در جدول (۱) آمده است.



شکل ۱ طرح شماتیک فتورآکتور خورشیدی مورد استفاده A: پلکان بتنی، B: مخزن تغذیه، C: پمپ، D: شیر نمونه‌گیری، E: حمام ترموستاتیک، F: لوله رابط، G: سرریز، H: هواده، I: صفحات شیشه‌ای ۳ میلی‌متر



شکل ۲ تصاویر واقعی از فتورآکتورخورشیدی

جدول ۱ مشخصات رآکتور طراحی شده

پارامتر	مقدار
سطح کل نورگیر (m^2)	۱/۱۲
سطوح کل تثبیت شده (m^2)	۰/۱۱۴
حجم ناحیهٔ فتوکاتالیستی (L)	۰/۳۸۵
حجم سرریز (L)	۵
حجم مخزن تغذیه (L)	٦٤
زاویهٔ رآکتور با سطح افق (°)	۳۷
ابعاد هر پله (m)	۰/۲٤×۰/۱۲×۰/۰٤
شیب افقی پله (%)	۲/۵

جدول ۲ مقادیر نسبت‌های اختلاط مصالح در یک مترمکعب بتن سبک

مصالح	سیمان (Kg)	پوکهٔ معدنی (Kg)	ماسه (Kg)	آب (L)	تخلخل (%)	وزن مخصوص (Kg/m^3)
طرح نهایی	۵۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۲۵۰	۲۰	۸۰۰

ساخت بستر بتنی و پوشش‌دهی نانوذرات

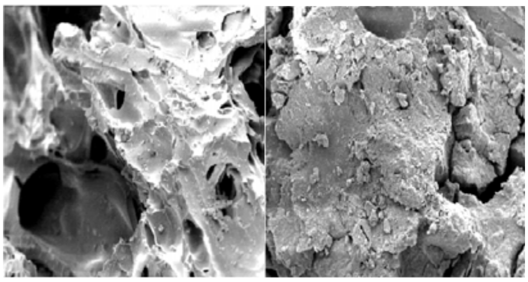
پنج عدد قالب چوبی به ابعاد ٢٤×١٢×٥cm برای ساخت صفحات بتنی به روش ساخت پیش‌آکنده (Preplaced Aggregate Concrete) استفاده گردید. در این روش قالب با پامیس پر و دوغاب ماسه سیمان با نسبت 1:1 به آن تزریق شد. برای ساخت بتن از سیمان تیپ ۲، آب شرب، پامیس با دانه‌بندی ۲۵–۱۰ میلی‌متر و ماسهٔ دو بار شور با دانه‌بندی ۵–۰ میلی‌متر استفاده شد. باتوجه به اهمیت تخلخل پلکان بتنی طرح اختلاط جدول (۲) با تخلخل ۲۰ درصد برمبنای استاندارد ASTM D ۷۰٦۳ [20] انتخاب شد.

نانوذرات TiO_2، با خلوص ۹۹/۹۸٦ درصد متشکل از دو فاز آناتاز به میزان ۷۸/۸ درصد و روتایل به میزان ۲۱/۲ درصد از شرکت Tecnan اسپانیا تهیه گردید که مشخصات آن در جدول (۳) آمده است. برای تثبیت نانوذرات از روش دوغابی استفاده گردید. برای این منظور ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر چسب بتن دو جزئی Nitobond EP شرکت Fosroc با ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط شد و پس از ۵ دقیقه هم‌زدن با برس نقاشی بر سطح بتن مالیده شد. سپس ۱۲ گرم TiO_2 در محلول آب مقطر– اتانول (با نسبت حجمی ٪۲۰) به‌مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده شد و به‌منظور جدا شدن نانوذرات فلوکه‌شده در حمام التراسونیک مدل E-6SFD Fungilab ۲۰ دقیقه قرار گرفت. سپس سوسپانسیون بر سطح بتن پخش گردید تا در دمای محیط، آب موجود تبخیر شود و نانوذرات به‌صورت یکنواخت تثبیت گردد. در ادامه، صفحات برای تثبیت بهتر در کوره به مدت ۲ ساعت در دمای ٤۵۰ درجه سلسیوس قرار گرفت و پس از خنک شدن در دمای محیط، چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد تا ذراتی که اتصال کافی ندارند، جدا شوند [21].

جدول ۳ مشخصات نانوذرات TiO_2 مورد استفاده

پارامتر	مقدار
میزان فاز آناتاز (٪)	۷۸/۸۰
میزان فاز روتایل (٪)	۲۱/۲
متوسط اندازهٔ ذرات (nm)	۱۵–۱۰
سطح مخصوص (m^2/gr)	۱۵۰–۱۰۰
سطح مخصوص BET (m^2/gr)	۱۲۰/۲۵۳٤
چگالی (gr/cm^3)	۳/۸٤

به منظور اطمینان از پوشش‌دهی مناسب نانوذرات TiO_2 بر روی سطوح بتنی، تصاویر SEM بر روی بتن اولیه و تثبیت‌شده انجام گرفت. مطابق شکل (۳) در نمونهٔ بتنی پوشش‌دهی شده به میزان ٦۰ گرم بر مترمربع یک لایهٔ نسبتاً یکنواخت بر روی سطح بتن تشکیل شده است
.



الف ب

شکل ۳ تصویر SEM (بزرگنمایی ۵۰۰ برابر) الف) بتن سبک اولیه، ب) بتن سبک تثبیت شده با TiO_2

پساب مورد بررسی

پساب مورد بررسی به‌صورت سنتزی از ترکیب آب مقطر و گازوئیل پالایشگاه اصفهان با ترکیبی از ۷۵ درصد هیدروکربن‌های اشباع و ۲۵ درصد هیدروکربن‌های آروماتیک در غلظت‌هایی با مشخصات مندرج در جدول (٤) تهیه گردید.

راه‌اندازی و آنالیز

فتوراکتور خورشیدی در پشت‌بام دانشکدهٔ مهندسی دانشگاه تربیت مدرس مستقر شد. مختصات محل استقرار E "95 '22 °51 و N "12 '43 °35 و ارتفاع آن از سطح دریا m ۱۷۷٦ بود. فتورآکتور تحت زاویهٔ ۳۷^{o} متمایل به جنوب همراه با یک رادیومتر -UV ۳٦۵A مدل Lutron برای اندازه‌گیری شدت تابش خورشید در ناحیهٔ UV-A قرار گرفت و اطلاعات در بازهٔ زمانی ۳۰ دقیقه‌ای از ساعت ۹ صبح تا ۵ بعدازظهر به‌مدت ٦ ماه ثبت شد (شکل ٤).

برای آنالیز نمونه‌ها از TPH & TOG Analyzer مدل Wilks برای سنجش TPH طبق استاندارد ASTM D7066-04 [22] استفاده شد. دستگاه GC-FID مدل 5890 سری HP II برای سنجش PAHs براساس استاندارد [23] EPA 8100 به‌کار برده شد. COD رآکتور مدل Hach برای سنجش COD براساس استاندارد متد 5220-B [24] استفاده گردید. هم‌چنین از پرکسید هیدروژن ۳۰ درصد Merck به‌عنوان اکسندهٔ کمکی، سود سوزآور و HCl شرکت Merck برای تنظیم pH استفاده شد.

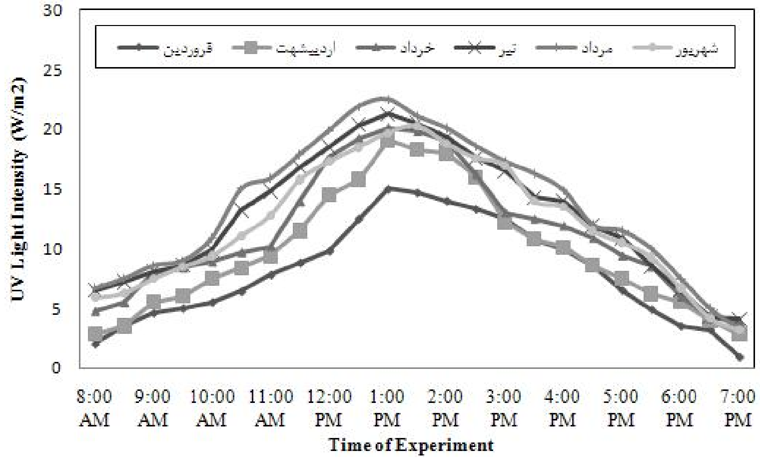
نتایج

آزمایش‌های شاهد

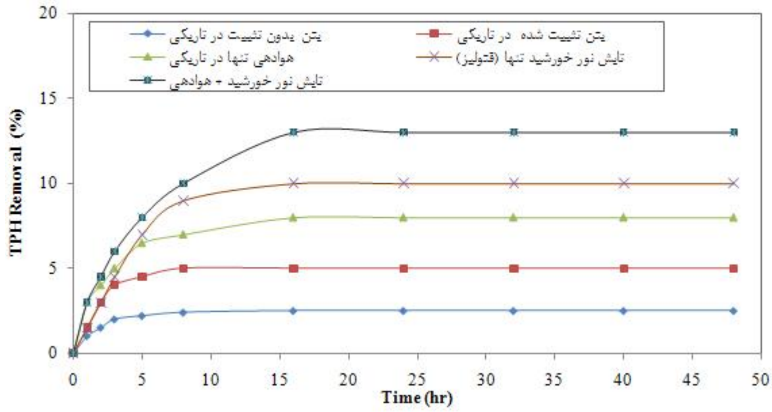
نتایج راه‌اندازی اولیهٔ سیستم در شرایط شاهد با صفحات بتنی تنها (تثبیت‌نشده) و صفحات بتنی تثبیت‌شده با TiO_2 در تاریکی، با صفحات بتنی تنها تحت نور خورشید (فتولیز) و ترکیب فتولیز با هوادهی تحت عنوان نمونه‌های شاهد در شکل (۵) ارائه شده است.

جدول ٤ غلظت‌های مورد بررسی پساب نفتی سنتزی

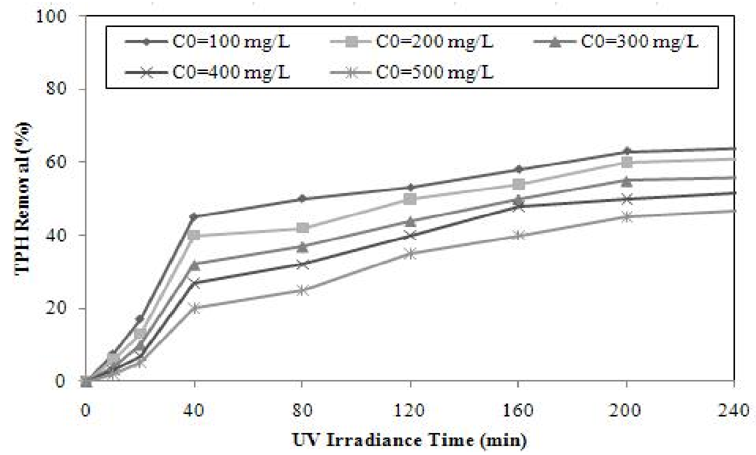
غلظت (mg/L)	معادل COD (ppm)	معادل TPH (ppm)	معادل PAHs (ppm)
۱۰۰	۱۷۳	۳۳	۳۸
۲۰۰	۲٦۸	۸٦	۷۵
۳۰۰	۳۷٤	۱٤۷	۱۲۹
٤۰۰	٤۸۵	۱۸۹	۱۷۷
۵۰۰	۵۹۸	۲۷۱	۲۱۰



شکل ٤ نمودار شدت تابش UV در ماه‌های مختلف



شکل ٥ راندمان حذف TPH بدون حضور تمامی عوامل فتوکاتالیستی



شکل ٦ تأثیر غلظت بر راندمان حذف سیستم

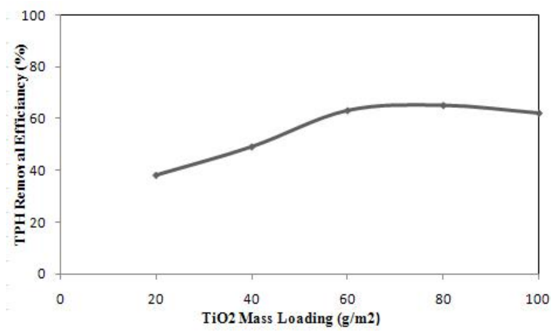
تعیین شرایط بهینهٔ سیستم

غلظت ورودی آلاینده. با بررسی غلظت ورودی آلاینده از ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، مطابق شکل (٦) بیشترین راندمان حذف برای کمترین غلظت ورودی

پس از ۲۰۰ دقیقه تابش معادل UV برابر ٦٥ درصد حاصل شد.

با افزایش غلظت اولیهٔ آلاینده ابتدا راندمان کمی افزایش می‌یابد زیرا سطح تماس آلاینده با فتوکاتالیست بیشتر می‌گردد؛ اما مشاهده شد با افزایش غلظت، راندمان سیستم کاهش می‌یابد. دلایل کاهش راندمان با افزایش غلظت اولیه، کاهش جذب فوتون‌های نوری، اشباع شدن سطح فتوکاتالیست به‌خاطر جذب آلاینده و ممانعت از واکنش بین مولکول‌های آلاینده و رادیکال‌های هیدروکسیل بود [15].

میزان TiO_2. از میان صفحات بتنی با بارگذاری جرمی در واحد سطح به‌میزان ۲۰، ٤۰، ٦۰، ۸۰ و ۱۰۰ گرم بر مترمربع بیشترین راندمان حذف (٦٤ درصد) مربوط به بارگذاری جرمی ٦۰ گرم بر مترمربع بود (شکل ۷) که به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. با افزایش نرخ بارگذاری، راندمان حذف به‌صورت تقریباً خطی افزایش یافت تا در حد مذکور به بیشترین مقدار خود رسید. با افزایش بیشتر مقدار فتوکاتالیست تغییر چندانی در راندمان مشاهده نگردید. به‌نظر می‌رسد افزایش مقدار فتوکاتالیست از حد بهینه، منجر به چسبیدگی نانوذرات TiO_2 به یکدیگر و کاهش تعداد مکان‌های فعال در دسترس می‌گردد [21].



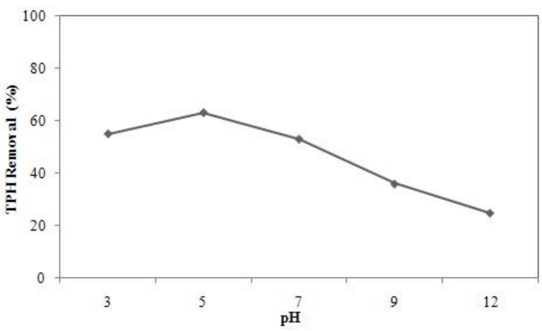
شکل ۷ تأثیر میزان TiO_2 بر راندمان حذف سیستم

pH. مطابق شکل (۸)، بیشترین راندمان حذف در pH اسیدی حدود ۵، معادل ٦۳ درصد حذف TPH مشاهده شد. Nejati و Saien [25] و Shahrezaie و همکاران [26] pH بهینهٔ فرآیند فتوکاتالیستی برای تصفیهٔ پساب نفتی را به‌ترتیب ۳ و ٤ به‌دست آوردند. pH بهینهٔ فرآیند فتوکاتالیستی به نقطهٔ بی‌باری الکتریکی (pH_{zpc}) آلاینده بستگی دارد که طبق تعریف، سطح مواد در pHهای پایین‌تر از نقطهٔ بی‌باری الکتریکی، دارای بار الکتریکی مثبت (رابطهٔ ۱) و در pH بالاتر دارای بار الکتریکی منفی (رابطهٔ ۲) هستند. بیشترین راندمان حذف در pH بین pH_{zpc} آلاینده و فتوکاتالیست (حدود ٦) اتفاق می‌افتد [15].

$$\begin{gathered} pH < pH_{pzc} \\ TiOH + H^{+} \longleftrightarrow TiOH^{2+} \end{gathered} \qquad (۱)$$

$$\begin{gathered} pH > pH_{pzc} \\ TiOH + OH^{-} \longleftrightarrow TiO^{-} + H_2O \end{gathered} \qquad (۲)$$

باتوجه به این‌که تنها ترکیبات قطبی مانند الکل، اسیدهای آلی و فنل که دارای گروه OH هستند یونیزه و دارای بار منفی می‌شوند، در شرایط اسیدی جذب سطوح TiO_2 می‌شوند و منجر به افزایش نرخ راندمان می‌گردند [15].



شکل ۸ تأثیر pH سیستم بر راندمان حذف

زمان و نوع تابش. باتوجه به این‌که شدت تابش خورشید برخلاف شدت تابش لامپ، در طول ساعات مختلف روز تغییر می‌کند، لذا برای نرمال کردن تغییرات شدت تابش در طول زمان راه‌اندازی از زمان معادل

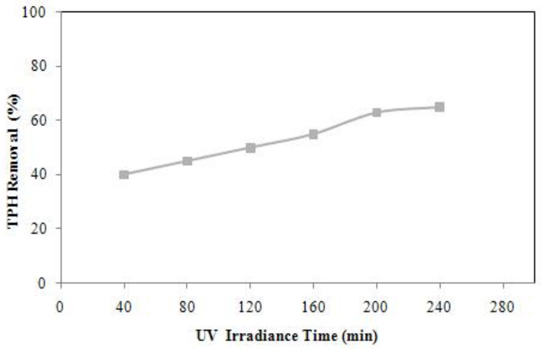
تابش استفاده گردید. سطح زیر نمودار شدت تابش-زمان، میزان انرژی دریافتی در واحد سطح را نشان می‌دهد. مقدار متوسط انرژی UV-A خورشید در فصل تابستان برابر ۱۵۰ ژول بر مترمربع اندازه‌گیری گردید که مطابق رابطهٔ (۳) با تقسیم بر شدت تابش UV-A پایه در جهان به میزان ۳۰ وات بر مترمربع زمان معادل تابش، ۵ ساعت به‌دست آمد که بدین معناست که ۸ ساعت تابش خورشید در تابستان معادل ۵ ساعت تابش لامپ UV-A با شدت ۳۰ وات بر مترمربع است. باتوجه به این‌که تنها ۷۰ درصد نور UV-A از شیشه عبور نمود و این‌که حدود ۲۰ درصد از پساب در معرض نور خورشید است، مطابق رابطهٔ (٤) زمان معادل تابش UV-A اصلاح شده [16] در طول ۸ ساعت راه‌اندازی سیستم برابر ٤۰ دقیقه به‌دست آمد.

$$t_{eq\,UV\text{-}A} = \frac{\int_0^t I_{UV\text{-}A}(t)dt}{I_{UV\text{-}A\ 30W}} \quad (۳)$$

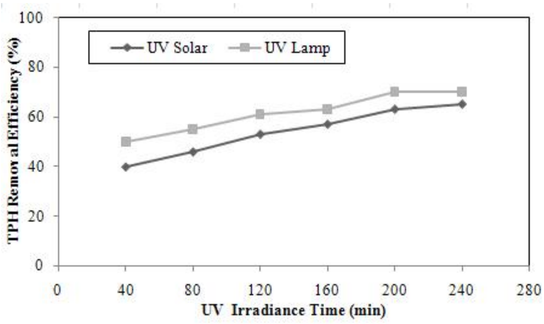
$$t_{modified} = t_{eq} \times T \times \frac{V_I}{V_T} \quad (٤)$$

در این روابط VT حجم کل رآکتور و VI حجم تحت تابش برحسب مترمکعب، T درصد عبور نور UV-A و IUV شدت تابش متعارف جهانی UV برابر ۳۰ وات بر مترمربع، $t_{eqUV\text{-}A}$ مدت زمان معادل تابش ۳۰ وات بر مترمربع و $t_{modified}$ زمان اصلاح شده تابش UV-A برحسب دقیقه است.

مطابق شکل (۹) روند تغییرات راندمان حذف TPH به‌صورتی است که با افزایش زمان تابش افزایش می‌یابد. راندمان حذف TPH در شرایط بهینه بااستفاده از UV خورشید و لامپ UV-A با توان ٤ وات با شدت UV-A برابر ۳۰ وات بر مترمربع در فاصلهٔ ۱۰ سانتی‌متری خود مقایسه گردید (شکل ۱۰). راندمان حذف سیستم با لامپ UV-A در زمان معادل تابش برابر ۲۰۰ دقیقه حدود ۱۰ درصد بیشتر از سیستم با نور UV خورشید بود که این مقدار اختلاف استفاده از نور خورشید را توجیه اقتصادی می‌کند.



شکل ۹ راندمان حذف در زمان‌های مختلف تابش UV



شکل ۱۰ مقایسهٔ راندمان تابش UV خورشید و لامپUV

غلظت اکسنده H_2O_2. با بررسی تأثیر پرکسید هیدروژن بر راندمان سیستم مشخص گردید که H_2O_2 در شرایط اسیدی در pH حدود ۵ در راندمان حذف تأثیرگذار بوده است. در شرایط بهینه، بیشترین راندمان حذف حدود ۷۰ درصد در غلظت H_2O_2 برابر ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بود (شکل ۱۱).

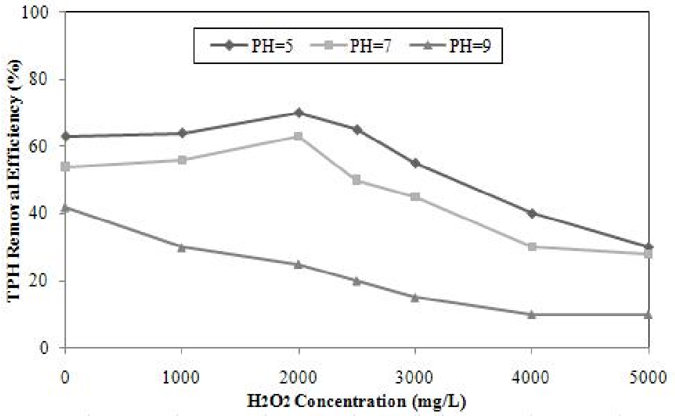
راه‌اندازی سیستم تحت شرایط بهینه

در پایان اقدام گردید به راه‌اندازی مجدد رآکتور در شرایط بهینهٔ به‌دست‌آمده یعنی pH برابر ۵، بارگذاری

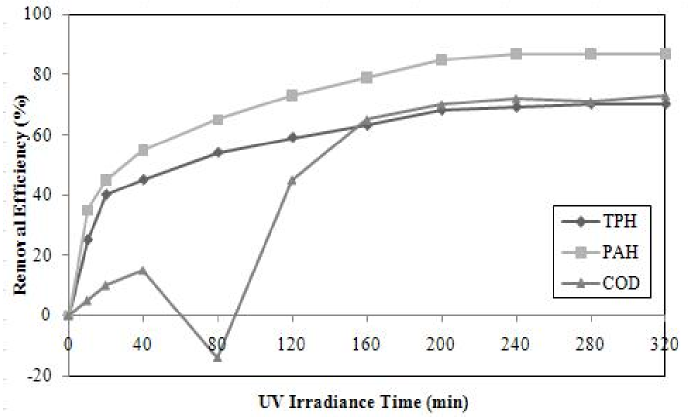
جرمی TiO_2 برابر ۶۰ gr/m$_2$، غلظت ورودی mg/L ۱۰۰، غلظت H_2O_2 برابر mg/L ۲۰۰۰، راندمان حذف TPH در زمان‌های تابش معادل مختلفی (شکل ۱۲). بیشترین راندمان حذف همان‌طور که انتظار می‌رفت در زمان تابش معادل ۲۰۰ دقیقه برابر ۶۷/۶۳ درصد به‌دست آمد. میزان حذف PAHs حدود ۸۴/۷۵ درصد به‌دست آمد. اما راندمان حذف COD در زمان تابش ۴۰ تا ۱۰۰ دقیقه نه تنها کاهش پیدا نکرد بلکه در مقطعی نیز COD زیاد گردید که دلیل عمدهٔ آن شکسته شدن هیدروکربن‌های حلقوی به ترکیبات واسطه در اوایل فرآیند بود که با گذشت زمان این ترکیبات واسطه به ترکیبات ساده‌تر و در نهایت به ترکیبات معدنی تبدیل شدند [25].

بررسی نوع محصولات تولیدی

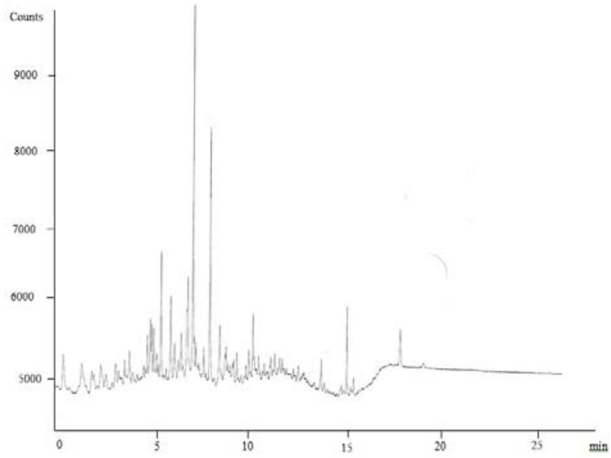
به‌منظور تعیین مکانیسم تجزیهٔ هیدروکربن‌های نفتی موجود در پساب آلوده، آزمایش GC-FID در شرایط بهینهٔ آزمایش بر روی نمونهٔ پساب اولیه و تصفیه‌شده انجام گرفت. نتایج آنالیز نشان داد که غالب ترکیبات آروماتیک حذف شدند و آنچه باقی ماند ترکیبات آلیفاتیک هستند که دارای سمیت و خطرات زیست‌محیطی کمتری هستند [26]. مقایسهٔ دو کروماتوگرام (شکل ۱۳) بین نمونهٔ اولیه و تصفیه‌شده در شرایط بهینه نشان داد که سطح زیر پیک‌های مربوط به هیدروکربن‌های آروماتیک که معرف غلظت آنها در نمونهٔ پساب اولیه است به‌شدت کاهش یافته‌اند.



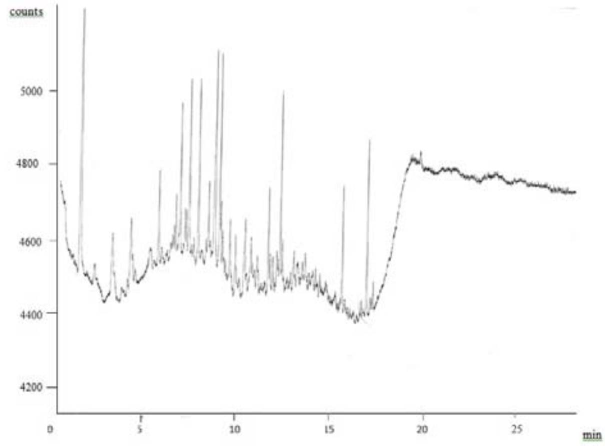
شکل ۱۱ تأثیر میزان غلظت H_2O_2 بر راندمان حذف سیستم



شکل ۱۲ راه‌اندازی سیستم در شرایط بهینه



(الف)



(ب)

شکل ۱۳ طیف کروماتوگرام GC-FID: (الف) نمونهٔ اولیه، (ب) نمونهٔ تصفیه‌شده در شرایط بهینه

جمع‌بندی

باتوجه به مطالعات صورت گرفته در مقیاس پایلوت مشخص شد که بااستفاده از بخش UV نور خورشید به‌جای لامپ UV-A می‌توان به حذف قابل توجهی از هیدروکربن‌های سمی و خطرناک نفتی از آب و پساب آلوده پرداخت. نتایج نشان داد که در غلظت‌های پایین در مدت زمان تابش UV برابر ۲۰۰ دقیقه (۵ روز راه‌اندازی رآکتور خورشیدی) می‌توان به استانداردهای مجاز تخلیهٔ پساب تصفیه‌شده به محیط پذیرندهٔ آبی دست یافت. بنابراین می‌توان انتظار داشت که استفاده از سیستم فتوکاتالیستی خورشیدی برای تصفیهٔ پساب پالایشگاه‌ها و میادین نفتی که بیشتر در مناطق جنوبی قرار گرفته‌اند و از شدت تابش کافی نور خورشید در بیشتر روزهای سال برخوردارند، در مقیاس صنعتی، عملی و اقتصادی باشد. هم‌چنین تثبیت فتوکاتالیست بر سطح بتن، که یک عنصر مهم در سازه‌های تصفیه‌خانه آب و فاضلاب است، کارآمدی این روش در مقیاس صنعتی را دو چندان می‌کند.

قدردانی

بدین‌وسیله از ستاد ویژهٔ توسعهٔ فناوری نانو به‌جهت حمایت مالی تشکر و قدردانی می‌گردد.

مراجع

1. Stepnowski, P., Siedlecka, E. M., Behrend, P., Jastorff, B, "Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater", *Water Research,* Vol. 36, pp. 288-294, (2002).
2. Diya Uddeen, B., Wan Daud, W., Abdul Aziz, A., "Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review", *Process Safety and Enviromental Protection,* Vol. 89, pp. 95-105, (2011).
3. Sun, Y., Zhang, Y., Quan, X., "Treatment of petroleum refinery wastewater by microwave-assisted catalytic wet air oxidation under low temperature and low pressure*", Seperation and Purification Technology,* Vol. 62, pp. 565-570, (2008).
4. Ahmadun, F-R., Pendashteh, A. R., Abdullah, L. C., Madan, S. S i., and Abidin, Z. Z., "Review of technologies for oil and gas produced water treatment", *Journal of Hazardous Materials,* Vol. 170, pp. 530-551, (2009).
5. Ghidossi, R., Veyret, D., Scotto., Jalabert, T., Moulin, P., "Ferry oily wastewater treatment", *Seperation and Purification Technology,*Vol. 64, pp. 296-303, (2009).
6. Adam, P., Roger, M. R., "Treatment of tunnel wash waters- experiments with organic sorbent materials. Part I: Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and nonpolar oil", *Journal of Enviromental Science,* Vol. 20, pp. 964-969, (2008).
7. Azin, R, "Gulf oil pollution", Bushehr University of Medical Sciences and Health Services Publisher (2009).
8. Bastani, D., Safekordi, A. A., Alihosseini, A., Taghikhani, V., "Study of oil sorption by expanded perlite at 298.15 K", *Seperation and Purification Technology,* Vol. 52, pp. 295-300, (2006).
9. Cha, Zh., Lin, C. F., Cheng, Ch., Hong, P., "Removal of oil and oil sheen from produced water by pressure-assisted ozonation and sand filtration", *Chemosphere,* Vol. 78, pp. 583-590, (2010).
10. Rezaei Hosein Abadi, S., Sebzari, M. R., Hemati, M., Rekabdar, F., "Ceramic membrane performance in M.F. of oily wastewater", Desalination, Vol. 265, pp, 222-228, (2011).
11. Diya Uddeen, B., Wan Daud, W., Abdul Aziz, A., "Treatment technologies for petroleum refinery effluents", *Process Safety and Enviromental Protection,*Vol. 89, pp. 95-105, (2011).
12. Moussavi, Gh., Khosravi, R., Farzadkia, M., "Removal of petroleum hydrocarbons from contaminated groundwater using an electrocoagulation process: Batch and continuous experiments", *Desalination*, Vol. 278, pp. 288-294, (2011).
13. Shpiner, R., Liu, G., Stuckey, D. C., "Treatment of oilfield produced water by waste stabilization ponds: Biodegradation of petroleum-derived materials", *Bioresource Technology*, Vol. 100, pp. 6229-6235, (2009).
14. Rastegar, S. O., Mousavi, S. M., Shojaosadati., Sheibani, S., "Optimization of petroleum refinary effluent treatment in a UASB reactor using response surface methodology", *Journal of Hazardous*

Materials, Vol. 197, pp. 26-32, (2011).

15. Malato, S., Fernández-Ibanez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., Gernjak, W., "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends", *Catalysis Today*,Vol, 147, pp. 1-5 (2009).
16. Ghaly, M. Y., Jamil, T. S., El-Seesy, I. E., Souaya, E. R., Nasr, R., "Treatment of highly polluted paper mill wastewater by solar photocatalytic oxidation with synthesized nanoTiO_2", *Chemical Engineering Journal,* Vol. 168, pp. 446-454, (2011).
17. Monteagudo, J., Duran, A., Guerra, j., Coca, P., "Solar TiO_2 photocatalytic degradation of IGCC power station effluents using a Fresnel lens", *Chemosphere,* Vol. 71, pp. 161-167, (2008).
18. Zayani, Gh., Bousselmi, L., Mhenni, F., Ghrabi, A., "Solar photocatalytic degradation of commercial textile azo dyes: Performance of pilot plant scale thin film fixed-bed reactor", *Desalination,* Vol. 246, pp. 344-352, (2009).
19. Neti Rao, N., Chaturvedi, V., Li Puma, G., "Novel pebble bed photocatalytic reactor for solar treatment of texile wastewater", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 184, pp. 90-97, (2012).
20. American Society for Testing and Materials (ASTM) D 7063. Standard test method for effective porosity and effective air voids of compacted bituminous paving mixture samples, Volume 03-04, Philadelphia, USA, (2005).
21. Delnavaz, M., Ayati, B., Ganjidoust, H., Sanjabi, S., "Optimization of Photo-Catalytic Process by TiO_2 Nano Powder Immobilized on Concrete Surface for Treatment of Phenolic Wastewater", *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol. 10, No. 10, pp. 1459- 1466, (2010).
22. American Society for Testing and Materials (ASTM) D 7066-04. Standard test method for dimer/trimer chlorotrifluoroethylene (S-316) Recoverable Oil and Grease and Nonpolar Material by Infrared Determination, Vol. 03-04, Philadelphia, USA, (2005).
23. EPA. "Test Method 8100: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons", USA.
24. APHA, "Standard Methods for Examination of Water and Wastewaters", American Public Health Association, Washington DC, (2005).
25. Saien, J., Nejati, H., "Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 148, pp. 491- 495, (2007).
26. Shahrezaei, F., Mansouri, Y., Lorestani, Zinatizadeh, A. A., Akbari, A., "Process modeling and kinetic evaluation of petroleum refinery wastewater treatment in a photocatalytic reactor using TiO_2 nanoparticles", Powder Technology, Vol. 221, pp. 203-212, (2012).